

Searching PAJ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-096852
(43)Date of publication of application : 12.04.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 07-168555
(22)Date of filing : 04.07.1995

(71)Applicant : SONY CORP
(72)Inventor : NARUSE YOSHIKI
FUJITA SHIGERU
KOMARU TOKUO

(30)Priority
Priority number : 06178468 Priority date : 29.07.1994 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high energy density and display a good cycle characteristic by using a material containing vinylene carbonate as a nonaqueous solvent for the electrolyte of a nonaqueous electrolytic secondary battery.

CONSTITUTION: This nonaqueous electrolytic secondary battery has a negative electrode made of such a material as capable of doping and de-doping metal lithium, lithium alloy and lithium, a positive electrode, and a nonaqueous electrolytic solution containing an electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent. Regarding this battery, vinylene carbonate is used as a high dielectric solvent as a substitute for the conventional propylene carbonate for the nonaqueous solvent for the electrolytic solution. In this case, the ratio of the vinylene carbonate contained in the nonaqueous solvent is suitable, when taken at a value approximately between 20 and 60vol.%. Also, the vinylene carbonate is not decomposed by graphite and, therefore, the energy density of the battery can be increased by using graphite of high density as a negative electrode active material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.06.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

Japanese Laid-Open Patent Publication No. Hei 8-96852

Published: April 12, 1996

Title:

Non-aqueous electrolyte secondary battery

[0023]

In the present invention, in such non-aqueous electrolyte secondary battery, vinylene carbonate (VC) is used as a solvent with high dielectric constant, instead of propylene carbonate (PC).

[0024]

When VC is used as a non-aqueous solvent for the electrolyte, the battery has good cycle. Because VC is not decomposed by graphite which decomposes PC, it is possible to use graphite having a high true density as a negative electrode active material, whereby the energy density of the battery can be improved. Moreover, the VC has a freezing point of 22°C, which is lower than EC having a freezing point of 38°C. Accordingly, compared to the case where EC is used, good cycle characteristics can be obtained even in lower temperature environments

[0025]

As the non-aqueous solvent, VC can be used singly, but not limited thereto. It may be used in combination with, for example, PC, ethylene carbonate (EC), γ -butyrolactone, or a solvent with low viscosity such as 1, 2-dimethoxyethane (DME) or 2-methyl tetrahydrofuran (2-MeTHF), or a linear ester such as dimethyl carbonate (DMC), methyl ethyl carbonate (MEC), diethyl carbonate (DEC), methyl propionate or

methyl butyrate. Among them, particularly, a linear ester has a low viscosity, and therefore is suitable to be used with VC. Particularly when a carbonic acid ester such as DMC, MEC or DEC is used, the capacity retention rate of the battery is improved. When VC is mixed with other solvent, the rate of VC is preferably not less than 20% by volume and not greater than 60% by volume. By using VC in an amount within the above range, the cycle characteristics of the battery can be improved.

[0037]

Table 1 shows the compositions of the non-aqueous solvents of the electrolytes used in the cells.

[0038]

[Table 1]

| | Mixing ratio (% by volume) | | | |
|-----------------------|----------------------------|----|-----|-----|
| | VC | PC | EC | DMC |
| Non-aqueous solvent 1 | 50 | 0 | 0 | 50 |
| Non-aqueous solvent 2 | 0 | 50 | 0 | 50 |
| Non-aqueous solvent 3 | 0 | 0 | 50 | 50 |
| Non-aqueous solvent 4 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| Non-aqueous solvent 5 | 0 | 0 | 100 | 0 |

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-96852

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

技術表示箇所

(51)Int.Cl.⁶
H01M 10/40
4/02
4/58

識別記号
A
B

庁内整理番号
FI

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平7-168555
(22)出願日 平成7年(1995)7月4日
(31)優先権主張番号 特願平6-178468
(32)優先日 平6(1994)7月29日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72)発明者 成瀬 義明
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(72)発明者 藤田 茂
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(72)発明者 小丸 篤雄
福島県郡山市日和町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エナジー・テック内
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、低温環境下を含めた各種使用環境下において、良好なサイクル特性を発揮する非水電解液二次電池を実現する。

【解決手段】 非水電解液二次電池において、非水溶媒の高誘電率溶媒としてビニレンカーボネートを用いる。

(2)

特開平8-96852

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウム、リチウム合金、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料のいずれかよりなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、

上記非水溶媒は、ピニレンカーボネートを含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 正極は、リチウムと1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物からなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 負極は、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料からなることを特徴とする請求項1または請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 負極を構成する炭素材料は、(002)面の面間隔が0.340nm以下であることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 非水溶媒は、ピニレンカーボネートを20容量%以上60容量%以下の割合で含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 非水溶媒は、ピニレンカーボネートと鎖状エステルを含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 鎖状エステルは、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解液二次電池 30 に関し、特に非水溶媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型VTR、電話、ラップトップコンピューター等の電子機器の小型軽量化、ポータブル化に伴い、これら電子機器の供給電源となる二次電池に対しても軽量且つ高容量であることが益々求められるようになってきている。

【0003】 二次電池としては、従来より用いられている鉛二次電池やニッケル-カドミウム二次電池、最近提案された非水電解液二次電池(リチウム二次電池)が挙げられるが、中でも非水電解液二次電池は、軽量で高エネルギー密度が得られる、高電圧が発生できる、安全性が高い、無公害である等の利点を有し、さらなる特性の改善を図るべく活発に研究開発が進められている。

【0004】 上記非水電解液二次電池は、基本的には、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極と正極及び非水溶媒に電解質としてリチウム塩が溶解されてなる非水電解液とを備えて構成される。

【0005】 このうち、正極活物質としては例えばリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。また、負極活物 50

2

質としてはリチウム金属、リチウム合金さらにはリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料等が挙げられる。このうち炭素材料は、電池のサイクル特性を改善させられることから期待されており、そして、中でもグラファイトは電池の単位体積当たりのエネルギー密度を向上させられる材料として注目されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、以上のような非水電解液二次電池では、正極、負極の特性も勿論重要であるが、良好な特性を得るためにはリチウムイオンの移送を担う非水電解液の特性も重要である。

【0007】 この非水電解液を構成する非水溶媒としては、通常、電解質の溶解能力の高い高誘電率溶媒と電解質イオンの移送能力の高い低粘度溶媒が組み合わせて用いられる。例えば高誘電率溶媒であるプロピレンカーボネート(PC)と、低粘度溶媒である1,2-ジメトキシエタン(DME)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)等を混合してなるPC系電解液は、高い導電率が得られ、電池のサイクル特性を向上できる点から従来より汎用されている。

【0008】 しかしながら、PC系電解液は、これまでに提案されている他の電解液よりは優れているものの、近年要求されている特性を非水電解液に付与する点から見ると十分満足のいくものとは言えない。

【0009】 また、電池のエネルギー密度を高められるとの期待から、結晶性の高いグラファイトを負極に使用する試みがなされているが、PCはこのグラファイトによって分解されてしまう欠点がある。このため、グラファイトを負極活物質として使用する場合には不適当である。

【0010】 グラファイトを負極活物質として使用する場合にはPCの代わりにエチレンカーボネート(EC)等の分解しにくい溶媒を用いれば、電解液の分解が回避されるようになることが本願発明者等の検討において明らかになっている。しかし、ECは凝固点が38℃付近で高く、電池の低温特性を改善するのに不利である。また、ECを電解液の溶媒として使用した非水電解液二次電池では、原因は不明であるがサイクル特性が悪くなるという問題もある。

【0011】 そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、エネルギー密度が高く、良好なサイクル特性を発揮する非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明者等が種々の検討を重ねた結果、プロピレンカーボネートの代わりにピニレンカーボネートを高誘電率溶媒として使用することにより、グラファイトを負

特開平8-96852

(3)

4

極活物質として使用することが可能になり、高エネルギーを有するとともに、より低い温度環境下においても良好なサイクル特性を発揮する二次電池が実現するとの知見を得るに至った。

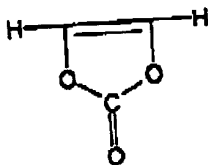
【0013】本発明は、このような知見に基づいて完成されたものであり、金属リチウム、リチウム合金、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料のいずれかよりなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池に適用される。

【0014】本発明ではこのような非水電解液二次電池の電解液の非水溶媒として、ビニレンカーボネートを含むものを使用する。

【0015】ビニレンカーボネートとは、化1に示す構造を有する化合物である。

【0016】

【化1】



【0017】このビニレンカーボネートを電解液の非水溶媒として用いると、電池に良好なサイクル特性を付与できる。また、ビニレンカーボネートはプロピレンカーボネートが分解されてしまうグラファイトによって分解されないの、真密度の高いグラファイトを負極に使用することで電池のエネルギー密度の向上が図れる。さらに、このビニレンカーボネートの凝固点は22℃と、ECの凝固点が38℃付近であるのに比べて低いので、より低い温度環境下においても良好なサイクル特性が得られるようになる。

【0018】ここで、非水溶媒に含有させるビニレンカーボネートの割合は、20容量%以上60容量%以下とするのが適当である。

【0019】また、ビニレンカーボネートと混合する他の溶媒としては、鎖状エステルが好ましく、中でもジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートのような鎖状炭酸エステルが好適である。

【0020】一方、電極の材料としては、まず正極ではリチウムと1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物が好ましい、また、負極には、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が適しており、例えば(002)面の面間隔が0.340nm以下であるような炭素材料、すなわちグラファイトを用いると電池のエネルギー密度が向上する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態を以

下に説明する。

【0022】本発明の非水電解液二次電池は、金属リチウム、リチウム合金、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料よりなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備えて構成される。

【0023】本発明では、このような非水電解液二次電池において、プロピレンカーボネート(PC)に代わる高誘電率溶媒としてビニレンカーボネート(VC)を使用することとする。

【0024】VCを電解液の非水溶媒として用いると、電池に良好なサイクル特性を付与できる。また、PCが分解されてしまうグラファイトによって分解されないの、真密度の高いグラファイトを負極活物質として使用することで電池のエネルギー密度を高めることが可能になる。さらに、このVCの凝固点は22℃であり、ECの凝固点が38℃であるのに比べて低いので、ECを用いる場合に比べてより低い温度環境下においても良好なサイクル特性が得られるようになる。

【0025】なお、非水溶媒としては、VCを単独で用いてもよいが、そのみに限定されず、例えばPC、エチレンカーボネート(EC)、γ-ブチロラクトン等や、低粘度溶媒である1,2-ジメトキシエタン(DME)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)、またジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピオン酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル等と混合して用いるようにしてもよい。このうち特に鎖状エステルは、粘度が低く、VCと混合して用いる溶媒として適しており、特にDMC、MEC、DEC等の炭酸エステルを用いると、電池の容量維持率が向上する。なお、VCと他の溶媒を混合する場合には、VCの割合が20容量%以上60容量%以下であることが望ましい。VCをこの範囲で用いることにより電池のサイクル特性が向上できる。

【0026】また、上記非水溶媒に溶解させる電解質は、特に限定されず、非水電解液二次電池で通常用いられているものがいずれも使用できる。具体的には、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等が使用でき、このうち特に $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ を使用することが望ましい。

【0027】一方、上記非水電解液と組み合わせる用いられる負極、正極としては、通常、この種の非水電解液二次電池で用いられるものが使用される。

【0028】まず、負極は、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金、もしくはリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料を使用して構成する。リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料としては、例えば熱分解炭素類、コークス類(ピッ

特開平8-96852

(4)

6

5

チークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フuran樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素材料や、ポリアセチレン、ポリピロール等のポリマーが挙げられる。

【0029】このうちサイクル特性を向上させる点から、炭素材料を使用するのが好ましい。中でも(002)面の面間隔が0.340nm以下、さらに好ましくはC軸方向の結晶子厚みが16.0nm以上、ラマンスペクトルにおけるG値が2.5以上、真密度が2.1g/cm³以上といった結晶構造パラメータを有するグラファイトを使用すると、電池の単位体積当たりのエネルギー密度が向上する。なお、ここでG値とは、ラマンスペクトルにおける炭素材料の黒鉛構造に由来するシグナル強度と非晶質構造に由来するシグナル強度との比で表されるものであり、ミクロな結晶構造欠陥の指標となる。

【0030】次に、正極には、電池容量を向上させ、エネルギー密度を高める点から、リチウムと一種以上の遷移金属を含有する複合酸化物(リチウム遷移金属複合酸化物)を主体とする活物質を使用することが好ましい。例えば、 Li_xMO_2 (式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態により異なり、通常0.05 \leq x \leq 1.10である)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を主体とする活物質が適している。この Li_xMO_2 において、遷移金属MはCo、Ni、Mnの少なくとも一種であることが好ましい。この他、リチウム遷移金属複合酸化物としては $Li_xMn_2O_4$ で表されるものを使用しても良い。

【0031】以上のような負極活物質、正極活物質は、

*電池形状に応じた各種態様で負極、あるいは正極となされる。

【0032】例えば、コイン型の電池の場合では、上記負極活物質を結着材と混練し、この混練物を円盤状に圧縮成形したものが負極として用いられる。また、上記正極活物質を導電材、結着材と混練し、この混練物を円盤状に圧縮成形したものが正極として用いられる。ここで、活物質と混練する結着材、導電材としては従来公知のものがいずれも使用可能である。

【0033】なお、電池の形状は、コイン型に限らず、円筒型、角型、ボタン型等、大型等、種々の形状にすることができ、負極、正極の態様をそれに応じて変更すれば良い。

【0034】

【実施例】以下、本発明を適用した実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0035】作製したセルの構造

後述の実施例1～実施例3及び比較例1～比較例3において作製したコイン型セルの構造を図1に示す。

【0036】このセルは、円盤状に成型された上部電極1と下部電極2とを、それぞれ上部電極缶4、下部電極缶5内に収納し、多孔質セパレータ3を介して重ね合わせてなるものである。上記上部電極1、下部電極2には電解液が含浸され、また電極がそれぞれ収納された上部電極缶4、下部電極缶5は封口ガasket6を介してかしめられることで密閉されている。なお、このセルの寸法は、外径20mm、高さ2.5mmである。

【0037】また、このセルで用いた電解液の非水溶媒の組成を表1に示す。

【0038】

【表1】

| | 混合比率[容量%] | | | |
|-------|-----------|----|-----|-----|
| | VC | PC | EC | DMC |
| 非水溶媒1 | 50 | 0 | 0 | 50 |
| 非水溶媒2 | 0 | 50 | 0 | 50 |
| 非水溶媒3 | 0 | 0 | 50 | 50 |
| 非水溶媒4 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| 非水溶媒5 | 0 | 0 | 100 | 0 |

【0039】実施例1

以下に示す上部電極、下部電極、電解液を用いて上述の構造のコイン型セルを作製した。なお、このコイン型電池は、上部電極が負極、下部電極が正極として機能する二次電池である。

【0040】上部電極：円盤状に打ち抜いた金属リチウム

下部電極： $LiCoO_2$ 90重量部、導電材となるグラファイト7重量部、結着材となるフッ素系樹脂3重量部を混合し、円盤状に加圧成型したリチウム遷移金属複合

酸化物成型体

但し、 $LiCoO_2$ は、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5:1.0なるmol比で混合し、空气中、温度900℃で5時間焼成することで生成した。

【0041】電解液：非水溶媒1に $LiPF_6$ を1.0mol/lの濃度で溶解させたもの

比較例1

電解液において、非水溶媒1の代わりに非水溶媒2を用いること以外は実施例1と同様にしてコイン型セルを作製した。

特開平8-96852

(5)

8

7

【0042】以上のようにして実施例1、比較例1で作製されたコイン型セルについてサイクル特性を調べた。

【0043】なお、サイクル特性は、温度23℃下、上限電圧4.2V、通電電流1mAの条件で定電流定電圧充電を10時間を行い、続いて通電電流1mA、終止電圧3.0Vの条件で放電を行うといった充放電サイクルを繰り返して、サイクル毎の充放電効率を測定することで評価した。充放電効率をサイクル数に対してプロットした結果を図2に示す。

【0044】図2からわかるように、VCとDMCの混合溶媒（非水溶媒1）を用いた実施例1のセルは、PCとDMCの混合溶媒（非水溶媒2）を用いた比較例1のセルに比べて、充放電効率が落ち難く、160サイクル目においても略初期の充放電効率を維持している。

【0045】このことから、VCの方がPCよりも電池のサイクル特性を向上でき、非水溶媒として適していることがわかった。

【0046】実施例2

下部電極として以下のものを用いること以外は実施例1と同様にしてコイン型セルを作製した。なお、このセルは、上部電極が参照電極であり、下部電極が負極活性物質からなる負極評価用セルである。

【0047】下部電極：難黒鉛化性炭素材料粉末90重量部、結着材となるフッ素樹脂10重量部を混合し、円盤状に加圧成形した難黒鉛化性炭素材料成型体。但し、難黒鉛化性炭素材料は、出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10~20%導入（いわゆる酸素架橋）した後、不活性ガス気流中、温度1000℃で焼成することで生成した。この難黒鉛化性炭素材料は、ガラス状炭素に近い性質を有し、X線回折分析で測定された（002）面の面間隔が0.376nm、真密度が1.58g/cm³である。この難黒鉛化性炭素材料を粉砕して平均粒径10μmとし、これを用いて上記成型体を作製した。

【0048】比較例2

電解液において、非水溶媒1の代わりに非水溶媒2を用いること以外は実施例2と同様に負極評価用セルを作製した。

【0049】以上のようにして実施例2、比較例2で作製された負極評価用セルについてサイクル特性を調べた。

【0050】なお、サイクル特性は、温度23℃下、下限電圧0V、通電電流1mAの条件で定電流充電を10時間を行い、続いて通電電流1mA、終止電圧1.5Vの条件で放電を行うといった充放電サイクルを繰り返して、サイクル毎の充放電効率を測定することで評価した。充放電効率をサイクル数に対してプロットした結果を図3に示す。

【0051】図3からわかるように、VCとDMCの混合溶媒（非水溶媒1）を用いた実施例2のセルは、PC

とDMCの混合溶媒（非水溶媒2）を用いた比較例2のセルに比べて、充放電効率が落ち難く、160サイクル目においても略初期の充放電効率を維持している。

【0052】このことから、VCは、リチウム金属に限らず難黒鉛化性炭素材料を負極活性物質として用いる場合でも電池のサイクル特性を向上でき、非水溶媒として適していることがわかった。

【0053】実施例3

下部電極として以下のものを用いること以外は実施例1と同様にしてコイン型セルを作製した。なお、このセルは、上部電極が参照電極であり、下部電極が負極活性物質からなる負極評価用セルの構成である。

【0054】下部電極：グラファイト粉末（ロンザ社製、商品名KS-75）90重量部、結着材となるフッ素樹脂10重量部を混合し、円盤状に加圧成形してなるグラファイト成型体

但し、上記グラファイト粉末は、（002）面の面間隔が0.3358nm、C軸結晶子厚みが25.4nm、ラマンスペクトルにおけるG値が8.82、真密度が2.23g/cm³なる結晶構造パラメータを有し、平均粒径が28.4μmである。

【0055】比較例3

電解液において、非水溶媒1の代わりに非水溶媒2を用いること以外は実施例3と同様に負極評価用セルを作製した。

【0056】これら実施例3および比較例3の負極評価用セルについて充放電特性を調べた。

【0057】なお、充放電特性は、温度23℃下、下限電圧0V、通電電流1mAなる条件で定電流定電圧充電を10時間行い、続いて通電電流1mA、終止電圧1.0Vなる条件で放電を行い、その際の電位変化を測定することで評価した。この充放電に際する電位の経時変化を図4に示す。

【0058】図4を見ると、PCとDMCの混合溶媒（非水溶媒2）を用いた比較例3のセルでは、充電過程で電位が十分に下がり切らず、充放電が正常になされたことがわかる。これは、PCがグラファイトによって分解されたためと推測される。

【0059】これに対して、VCとDMCの混合溶媒（非水溶媒1）を用いた実施例3のセルでは、充電過程、放電過程とともに正常な電位変化が観測され、電極が正常に機能していることがわかる。

【0060】このことから、VCは、リチウム金属、難黒鉛化性炭素材料、そしてグラファイトを負極活性物質として用いた場合でも、負極を正常に機能させることができ、非水溶媒として優れていることがわかった。

【0061】VCの低温特性の検討

以上の結果から、VCを電解液に含有させると、グラファイトよりなる負極を正常に機能させることが判明した。ここで、VCの他、ECを電解液に含有させた場

特開平8-96852

(6)

10

9

合についても、グラファイトよりなる負極を正常に機能させ得ることが報告されている。しかし、このECは低温環境下で凝固しやすい問題がある。そこで、ここでは、ECあるいはVCを含有する非水電解液について、低温環境下における状態を比較した。

【0062】表1の非水溶媒1、非水溶媒3、非水溶媒4あるいは非水溶媒5に、それぞれLiPF₆を1.0 mol/lなる割合で溶解させることで4種類の電解液*

*を調製した。

【0063】そして、これら電解液をそれぞれサンプル瓶に注入し、-30℃あるいは10℃で保持した恒温器中で4時間放置し、その後の電解液の状態を観察した。その結果を表2に示す。

【0064】

【表2】

| | 放置温度 [℃] | 放置温度での 状態 |
|--------------|-------------|--------------|
| 非水溶媒1を用いた電解液 | -30 | 液体 |
| 非水溶媒3を用いた電解液 | | 固体 |
| 非水溶媒4を用いた電解液 | 10 | 液体 |
| 非水溶媒5を用いた電解液 | | 固体 |

【0065】表2からわかるように、VCを含有する溶媒（非水溶媒1、非水溶媒4）を用いた電解液には凝固が起こらないが、ECを含有する溶媒（非水溶媒3、非水溶媒5）を用いた電解液は低温環境下で放置することにより凝固する。

【0066】このことから、ECを用いた電解液よりもVCを用いた電解液の方が、電池の低温特性を改善する上で有利であることがわかった。

【0067】VCの混合比の検討

次に、非水溶媒に混合するVCの最適混合比の検討を行った。

【0068】電解液において、非水溶媒1の代わりに表3に示す非水溶媒6～非水溶媒13を用いること以外は実施例1と同様にしてコイン型セルを作製し、容量維持率を評価した。

【0069】

【表3】

| | 混合比率【容量%】 | |
|--------|-----------|-----|
| | VC | DMC |
| 非水溶媒6 | 10 | 90 |
| 非水溶媒7 | 20 | 80 |
| 非水溶媒8 | 30 | 70 |
| 非水溶媒9 | 40 | 60 |
| 非水溶媒10 | 50 | 50 |
| 非水溶媒11 | 60 | 40 |
| 非水溶媒12 | 70 | 30 |
| 非水溶媒13 | 80 | 20 |

【0070】なお、容量維持率の測定は次のようにして行った。

【0071】まず、温度23℃下、上限電圧4.2V、通電電流1mAなる条件で定電流定電圧充電を10時間行い、続いて23℃あるいは-20℃温度下で、通電電流1mA、終止電圧3.0Vなる条件で定電流放電を行うといった充放電を100サイクル繰り返し行った。この充放電における2サイクル目の容量に対する100サイクル目の容量を容量維持率とする。この容量維持率の測定結果を表4に示す。

【0072】

【表4】

(7)

特開平8-96852

11

12

| 使用した非水溶媒 | 温度条件 [℃] | 容量維持率 [%] |
|----------|-------------|--------------|
| 非水溶媒6 | 23 | 85.6 |
| | -20 | 88.2 |
| 非水溶媒7 | 23 | 91.8 |
| | -20 | 92.6 |
| 非水溶媒8 | 23 | 93.7 |
| | -20 | 94.1 |
| 非水溶媒9 | 23 | 95.0 |
| | -20 | 95.5 |
| 非水溶媒10 | 23 | 92.8 |
| | -20 | 93.2 |
| 非水溶媒11 | 23 | 90.9 |
| | -20 | 91.6 |
| 非水溶媒12 | 23 | 86.4 |
| | -20 | 87.2 |
| 非水溶媒13 | 23 | 84.2 |
| | -20 | 85.0 |

【0073】表4からわかるように、VCの混合比が20～60容量%の混合溶媒（非水溶媒7～非水溶媒11）を用いた場合に、90%以上と高い容量維持率が得られる。

【0074】このことから、非水溶媒のVCの混合比は20～60容量%が適当であることがわかった。

【0075】なお、この実施例ではVCに混合する溶媒としてDMCを用いたが、VCに他の溶媒を混合した系でも同様の効果が得られることが実験により確認されている。

【0076】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池は、非水溶媒がピニレンカーボネート含有しているため、負極活物質としてグラファイトを使用することが可能であり、高いエネルギー密度が得られる。また、低温特性が改善され、例えばECを用いる場合に比べてより低い温度環境下においても良好なサイクル特性が得られる。

【0077】このような非水電解液二次電池は、小型軽量なポータブル電子機器の供給電源として好適であり、これらポータブル電子機器の実用性向上に大いに貢献す

るものであると言える。

【図面の簡単な説明】

【図1】非水溶媒の評価に用いたコイン型セルを示す断面図である。

【図2】上部電極がリチウム金属、下部電極がリチウム遷移金属複合酸化物成型体であるコイン型セルのサイクル特性を示す特性図である。

【図3】上部電極がリチウム金属、下部電極が難黒鉛化性炭素材料成型体である負極評価用セルのサイクル特性を示す特性図である。

【図4】上部電極がリチウム金属、下部電極がグラファイト成型体である負極評価用セルのサイクル特性を示す特性図である。

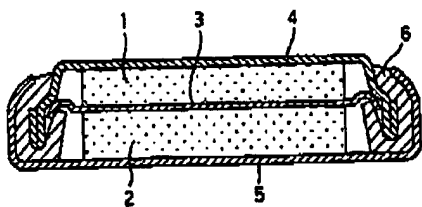
【符号の説明】

- 1 上部電極
- 2 下部電極
- 3 セパレータ
- 4 上部電極缶
- 5 下部電極缶
- 6 封口ガasket

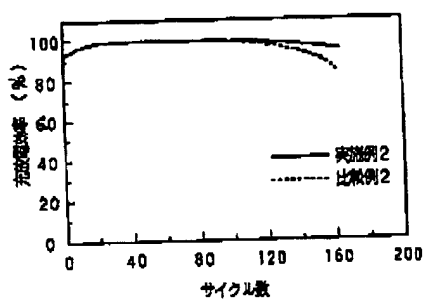
(8)

特開平8-96852

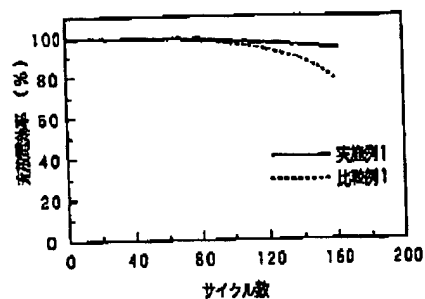
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

